

# 銅-アミン錯体を触媒とするフェノール類の自動酸化(第1報)

## —銅(Ⅱ)-モノアミン錯体—

串岡慶子, 谷本岩夫

Autoxidation of Phenols catalysed by Copper-Amine Complexes (Part I)

—Copper(II)-Monoamine Complexes—

Keiko Kushioka and Iwao Tanimoto

油脂の酸敗や、果物や芋類の切り口の褐変は、空气中に存在する酸素によっておこる。

これらの反応は、一般に、熱、重金属、酵素などによって促進される。酵素の補酵素や補欠分子族には、鉄、銅、亜鉛、マグネシウム、コバルトなどの金属が含まれているものが多い。ジャガ芋の切り口の褐変は、ジャガ芋中のチロシンがチロシナーゼによって3位で水酸化され、カテコール構造をもつドパになることよりはじまり、その後、キノンをへて重合し、メラニン色素を形成するためである。このチロシナーゼは銅を含む酵素で、動植物中に存在し、フェノール類のカテコールへの酸化や、カテコールからキノンへの酸化をつかさどっている。また、その他、金属を含む酸化酵素には、鉄ポルフィリン化合物を補欠分子族とするペルオキシダーゼ、カタラーゼなどがあるが、これらの酸化機構には、まだ多くの問題点が残っている。

そこで、銅が関与するオキシダーゼの作用機構を明らかにする糸口をみつけるため、基質としてフェノール類を用い、銅(Ⅱ)-アミン錯体を触媒として酸素酸化を行った。アミンの種類の変化が、銅(Ⅱ)-アミン錯体の形成および酸化活性部位の環境にどのような影響を与えて、基質の酸化に関与するかを、まず、モノアミンを系統的に用いて検討した。

### I 結 果

フェノール類の酸化生成物は、基質の種類および反応条件によって多種多様<sup>1)</sup>で、時には高分子を与える<sup>2)</sup>。しかしながら、反応性に富んだオルト位とパラ位にかさ高い置換基を導入すると、一般に生成物は単

純化される<sup>2)</sup>。そこで、基質として2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどを選び、以下にのべる酸化系で反応を試みた。その結果、2,4-ジ-tert-ブチルフェノールの反応生成物が、非常に単純であったので、以下の一連の研究では、主としてこのフェノールを基質とした。

さて、銅(Ⅱ)がアンモニアと4配位の錯体を形成することは、よく知られている<sup>3)</sup>。そこで、反応条件として、銅(Ⅱ)とモノアミンをモル比1:4の割合で加えて触媒とした。すなわち、塩化銅(Ⅱ)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルとモノアミン  $3.88 \times 10^{-5}$  モルを基質2,4-ジ-tert-ブチルフェノール  $4.85 \times 10^{-4}$  モルとともに、メタノールで溶かして10 ml にし、25°Cで1時間、1気圧の酸素を通じ酸化反応を行った。

モノアミンは、表Iに示すように、1級、2級、3級の各種アミンを用いた。この反応の主生成物は、2,2'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチルビフェニル(以下DHTBBと略す)であった。その他の生成物は、この反応条件下では認められなかったが、さらに反応時間、触媒濃度、反応温度を別々に変化させて検討した。まず、反応時間を3時間に延長したが、副生成物は得られなかった。次に、触媒濃度を4倍にし、また、一方、反応温度を35°Cにして1時間反応させると、それぞれDHTBBの他に、DHTBBがさらに酸化された2,4,7,9-テトラ-tert-ブチル-オキシセピノ[2,3-b]ベンゾフラン(以下オキシセピノベンゾフランと略す)がごく少量生成した(5%)。

このフェノールをFerry塩で酸化するとき生成する3,5-ジ-tert-ブチル-1,2-ベンゾキノ<sup>4)</sup>はTLC, GCによる分析ではいずれの場合も全く認められなかった。以上の結果より、DHTBBの生成量を触媒活性

表I モノアミン-銅(II)錯体存在下のDHTBBの生成量

級別	アミン	DHTBBの生成量 ×10 <sup>6</sup> (モル)
1	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	12.9
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	13.8
	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	13.2
	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH <sub>2</sub>	13.8
2	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	6.2
	(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH	5.7
	(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH	6.6
	(n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> NH	6.0
	(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> NH	6.6
3	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	4.2
	(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N	4.9
	(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N	4.6
	(n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> N	4.3
	(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> N	4.2


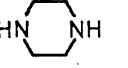

反応条件:

基質 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール 4.85×10<sup>-4</sup>モル  
 触媒 (塩化銅(II)) 9.7×10<sup>-6</sup>モル  
 (モノアミン) 3.88×10<sup>-5</sup>モル  
 溶媒 メタノール 10 ml 反応温度 25°C  
 酸素圧 1気圧 反応時間 1時間

の指標に用いることとした(表I)。表Iの結果から、酸化活性は1級>2級>3級アミンの順で小さくなり、それぞれの級でアルキル基の鎖の長さは、酸化活性に注目すべき影響を与えないことがわかる。

これまでフェノール類の自動酸化反応において、高い酸化活性を現わす触媒として、銅(II)-モルホリン系が使われてきた<sup>1),5)</sup>。そこで、モルホリンおよびこれと類似の構造をもつシクロアミンを用いて、同条件下で反応を行い、上の結果と比較を試みた。結果は表IIに示す。

表II シクロアミン-銅(II)錯体存在下のDHTBBの生成量

Amine	DHTBB X10 <sup>6</sup> (mol)
	5.9
	10.3
	30.1

反応条件: 表Iに同じ。

表III DHTBBの生成量

アミン	DHTBBの生成量 ×10 <sup>6</sup> (モル)
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	7.2
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	21.8

反応条件: 反応時間を30分とした以外は表Iに同じ。

ピペリジンの酸化活性は、非環状2級アミンとほぼ同程度であるが、2官能基をもつモルホリン、ピペラジンの酸化活性は高い。そこで、これら2官能基をもつシクロ化合物の酸化活性が、なぜ高いかを検討した。実験結果は表IIIに示す。反応条件は、反応時間を30分とした以外は前記と同様である。

n-アミルアミンのγ位の炭素原子が窒素原子に置換されると、酸化活性は減少し、酸素原子に置換されると、酸化活性は逆に高くなった。これら2種のヘテロ原子が銅(II)との錯体形成に、非常に大きく関与していることがわかる。詳細については、あとで論じる。

## II 考 察

表Iの結果から、アミンの窒素原子上の水素が順次アルキル基に置換されると、DHTBBの生成量は、ほぼ半減することがわかる。

アミンの窒素原子のまわりの電子密度は、アルキル基の電子供与性により、置換基の数が増えるにつれて高くなり、3級アミンの塩基性が最も高くなると考えられる。しかし、水溶液中では、アルキル基のこの性質に加えて溶媒との水素結合による溶媒和の効果が現われ、アミンの塩基性の強さを表す尺度である酸の解離定数pK<sub>a</sub>は、水のプロトンに酸として測定すると、1級<2級>>3級アミンの順序になることが知られている<sup>6)</sup>。この反応で用いたメタノールも水と似た挙動を示すと考えられる。そこで、アミンのメタノール溶液およびこれに銅(II)イオンを加えた場合のみかけのpH値をガラス電極pHメーターで測定し、反応溶液のpH値と酸化活性との相関関係を検討した。測定にはn-ブチル基あるいはn-ヘキシル基を置換基とする1,2,3級アミンを用い、9.7×10<sup>-6</sup>モルのアミンを1単位とし、0.5, 1, 2, 3, 4, 6単位のアミンをメタノールで10 mlに溶かした液、および上の各アミンに塩化銅(II)9.7×10<sup>-6</sup>モルを加えメタノールで10 mlに溶かした液、各々について測定した。両者共に同様の結果

を示したので、*n*-ブチル基について図1に示す。

*n*-ブチル基を置換基とする1, 2, 3級アミンのメタノール溶液のpH値は、この測定条件下ではどの点においても、1級と2級アミンはほぼ等しく3級アミンが約0.75低い。また、銅(II)イオンを加えても、1級と2級アミンのpH値はほぼ等しく3級アミンが約0.75低い。表Iで示した各級アミン存在下の酸化活性は、アミンを銅(II)に対し4倍モル存在させた場合に測定した結果である。この条件下でも、1級と2級アミンのpH値はほぼ等しく、酸化活性の違いをpH値と結びつけて、たとえば、フェノール類の解離度の増加あるいは酸化還元電位の変化<sup>7)</sup>から説明することはでき

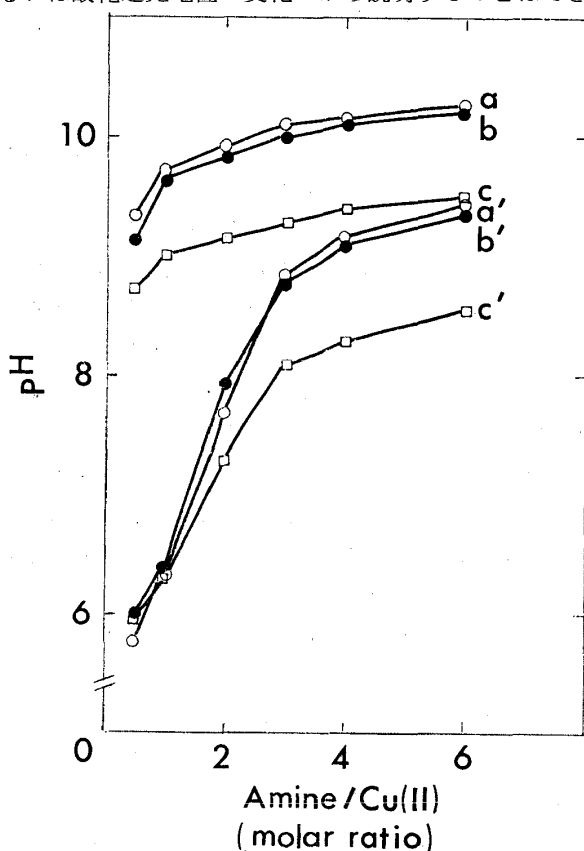


図1 アミンのメタノール溶液およびアミン-銅(II)メタノール溶液のpH値

*a*:  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ , *b*:  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ , *c*:  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ ,  
*a'*: *a* +  $\text{CuCl}_2$ , *b'*: *b* +  $\text{CuCl}_2$ , *c'*: *c* +  $\text{CuCl}_2$

測定条件:

- i) アミンのメタノール溶液  
アミン  $9.7 \times 10^{-6}$  モルを1単位とし、0.5, 1, 2, 3, 4, 6単位の6種類をメタノールで10 mlに溶かした。
- ii) アミン-銅(II)メタノール溶液  
上記の各アミンに塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルを加え、メタノールで10 mlに溶かした。
- iii) 銅(II)メタノール溶液  
塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルをメタノールで、10 mlに溶かした。液のpH値は、2.98であった。

ない。

次に、触媒として用いた銅(II)とアミンの錯体形成は、可視部吸収スペクトルにより確認した。測定温度は25°Cで、塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルを各級アミンそれぞれとまず1:1のモル比で共存させ、メタノールで10mlにし極大吸収を測定した。アミンが存在しない場合に銅(II)が示す800nm付近の吸収は消え、新しい吸収がすべてのアミンについて、680nm付近に現われた。次に、アミン/銅(II)のモル比を2以上に変化させると、630nm付近に極大吸収の波長は移動し濁りが生じた。これら2つの吸収は、銅(II)へのアミンの配位にともなって生じたもので、錯体の形成を示している。

錯体の形成と酸化活性が密接に関連していることは、アミン/銅(II)のモル比を0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 20と変えて、上記の反応条件下で30分間酸素酸化を行った結果からもわかる。結果は図2に示す。図2の結果から、アミン/銅(II)のモル比が1および2のときの酸化活性は、各級アミンについてほぼ等しいが、3以上になると差異が現われることがわかる。この条件下で、塩化銅(II)のみを存在させた場合、DHTBBの生成量は  $2.8 \times 10^{-6}$  モルであり、また1級アミンのみを存在させると、DHTBBが  $1.9 \times 10^{-6}$  モル生成するが、アミン/銅(II)のモル比1:1に両者を共存させると、この生成量は  $9.2 \times 10^{-6}$  モルに増加する。この事実と先のスペクトルデータから、銅(II)とアミンは1:1の錯体を形成し酸化活性を現わすことがわかる。モル比を2にすると、メタノールに難溶の1:2錯体が生成し<sup>8)</sup>、酸化活性は減少する。さらに、アミンのモル比を増加すると、酸化活性は徐々に

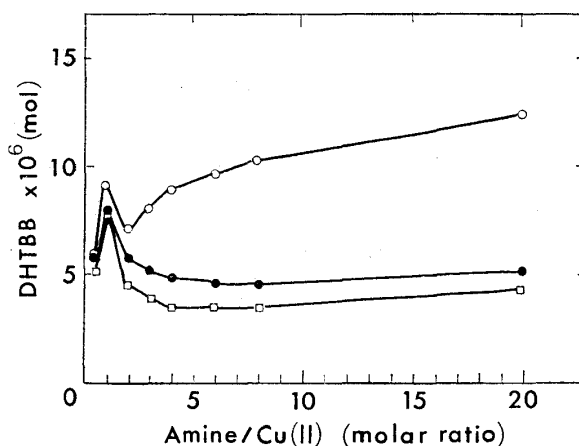


図2 アミン/銅(II)のモル比とDHTBBの生成量  
 反応条件: 反応時間を30分とした以外は表Iに同じ。

○:  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$   
 ●:  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$   
 □:  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$

高くなる。エチルアミンと塩化銅(II)が、1:2錯体および1:4錯体を形成すること<sup>9)</sup>を参考にすると、*n*-ブチルアミンの場合にも、アミンの濃度を増すと1:2錯体から1:4錯体が生成し、この1:4錯体が高い酸化活性を示すと思われる。

次に、2, 3級アミンについて考えると、これらのアミンも銅(II)と1:1の錯体をつくり、どちらも $8.0 \times 10^{-6}$ モルのDHTBBを生成する。アミンのモル比を2にすると、1級アミン同様反応溶液は濁り、メタノールに難溶の1:2錯体が生成し<sup>10)</sup>酸化活性は減少する。これらのアミンの場合は、これ以上にアミンの濃度を増加しても酸化活性は高くなかった。また、反応溶液の濁りの度合も、目でみる限り変化はなかった。これは、1級アミンは銅(II)と1:4の錯体を形成し酸化活性は高まるが、2, 3級アミンでは、アミンの塩基性の強さよりむしろアルキル基の立体的な影響で、1:1および1:2錯体は形成できても1:4錯体はできず、酸化活性は変わらないのであろう。これは、今までに2, 3級アミンと銅(II)イオンの1:4錯体の合成報告がないこととも一致している。

1:1や1:2錯体の場合、各級アミンにおいてほぼ等しい酸化活性を現わしている。2個のモノアミンは、トランス形に配位するため、アルキル置換基による立体的な障害は現われない。図1は、アミンの添加量が増すにしたがい連続的にpH値が高くなることを示すが、図2では、酸化活性がアミンのモル比2のところでも不連続的に低下する。この結果は、酸化活性と溶液のpH値が互いに関連しないことを決定的に示す。反応溶液のpH値は、基質であるフェノールから生じるフェノレートアニオンの濃度と、フェノールの酸化還元電位に影響を及ぼすと思われるが、以上の結果は、これらと酸化活性とは、直接に関係しないことを示す。表Iにあらわれた各級アミンごとのDHTBBの生成量の相違は、アミンの塩基性の強さよりも、むしろアルキル基の置換数による立体的な効果により、銅(II)とアミンの1:4錯体の形成が左右され、この形成のいかんにより現われることが明らかになった。一方、アルキル基の鎖の長さは、酸化活性に影響を与えないこともわかった。

最後に、モルホリンがなぜ高い酸化活性を現わすかを知るために行った実験の結果を考察する。この配位子モルホリンは、2級アミンである。モルホリン-銅(II)錯体の形成が、モルホリンのイミノ基の部位でのみ生じ、酸化活性を現わすなら、ピペリジンとほぼ同程度の値を示すであろう。しかし、実際には、ピペリ

ジンの5倍の値を示している(表II)。これは、モルホリンが銅(II)と錯体を形成するとき、イミノ基の部位でのみ配位するのではなく、エーテル結合の酸素原子も関与してキレート環を形成し、酸化活性を現わすことを暗示する<sup>11)</sup>。ピペラジンがピペリジンより高い酸化活性を現わすのも、同様のキレート環形成によるものであろう。

モルホリンの酸素原子が、キレート環形成にあずかっていることをより明白にするため、二官能基をもつ直鎖の化合物を用いて行った実験の結果(表III)を考察する。*n*-アミルアミンのγ位の炭素原子を窒素原子に置換したN-エチルエチレンジアミンの酸化活性は低く、酸素原子に置換した2-エトキシエチルアミンは高い酸化活性を現わした。これは、表IIと同様の傾向を示すもので、両者の活性の違いは、銅(II)に対する窒素原子と酸素原子の配位力の差に原因があると思われる。銅(II)への配位力は、窒素原子の方が強い<sup>12)</sup>。2つの窒素原子により形成された安定なN-エチルエチレンジアミン-銅(II)錯体と、窒素原子および弱い配位力しかない酸素原子を2つの配位子とする比較的不安定な2-エトキシエチルアミン-銅(II)錯体の安定性の差が酸化活性に影響を与えるものと考えられる。この結果は、モルホリンとピペラジンの酸化活性の違いをも同様に説明するものであるが、さらに、この場合環状構造に固定されて、窒素原子および酸素原子の銅(II)への配位が弱められている。モルホリンが2-エトキシエチルアミンよりも酸化活性が低く、ピペラジンがN-エチルエチレンジアミンよりも高い酸化活性を現わすのは、配位の強さと関係するものと考えられる。

これらの実験結果から、次のように結論することができる。すなわち、銅(II)は2座配位子をもつ分子とキレート錯体をつくと、酸化活性を示すが、この際、N-エチルエチレンジアミンのように、2つの窒素原子が強く配位し、安定になりすぎると酸化活性は低く、立体的に強く配位できないピペラジンおよび配位子として一方が弱い酸素原子である2-エトキシエチルアミンやモルホリンの銅(II)錯体が高い酸化活性を示す。銅(II)と2座配位子が適度に不安定なキレート錯体をつくること、高い酸化活性の発現に不可欠な条件であるといえる。

### III 実 験

#### (1) 試 薬

2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノール、各種アミンは、市販品(1級あるいは特級)を蒸留し、無水塩化銅(II)

は、市販品 (特級) 塩化銅(II) 2水和物を  $120^{\circ}\text{C}$  の電気乾燥機で24時間脱水乾燥して用いた。また、溶媒のメタノールは市販品 (特級)、酸素ガスも市販品を用いた。

## (2) 生成物

### i) DHTBB

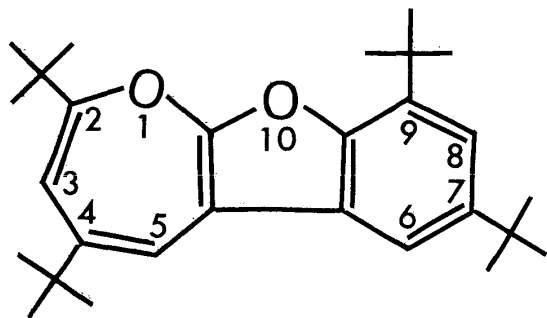
DHTBB は、モルホリン-銅(II)錯体を触媒とした反応溶液からエーテル抽出し、希塩酸で洗浄、乾燥した後、石油エーテルを展開溶媒としたフロリジルカラムで精製分離した。

DHTBB (1) の確認は、mp, MS, IR, NMR で行った。

1: mp  $192\sim 196.5^{\circ}\text{C}$  (文献値<sup>13)</sup>  $193\sim 195^{\circ}\text{C}$ ; MS  $M^{+}=410$  (GC-EI); IR (KBr)  $3550\text{cm}^{-1}$  (OH伸縮振動),  $1340, 1245\text{cm}^{-1}$  (CO伸縮とOH変角振動),  $3010\text{cm}^{-1}$  (芳香族 CH伸縮振動),  $1600, 1490\text{cm}^{-1}$  (芳香族骨格伸縮振動),  $820\text{cm}^{-1}$  (1,2,3,5置換面外変角振動); NMR ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta=1.36$  (18H, 1重線, 3,3'位の tert-ブチル基),  $1.46$  (18H, 1重線, 5,5'位の tert-ブチル基),  $5.08$  (2H, 1重線, OH),  $6.98$  (2H, 2重線, 4,4'-H,  $J=2\text{Hz}$ ),  $7.26$  (2H, 2重線, 6,6'-H,  $J=2\text{Hz}$ )。

### ii) オキシセピノベンゾフラン

一般的な反応条件下では、DHTBBのみ生成するが、触媒濃度を4倍に、また、反応温度を $35^{\circ}\text{C}$ にするとオキシセピノベンゾフラン (2) が生成した。



2: mp  $150\sim 158^{\circ}\text{C}$  (文献値<sup>14)</sup>  $152\sim 154^{\circ}\text{C}$ ; MS IB-CI (イソブタン) 法で測定したので、 $M\cdot H^{+}=409$ のピークで分子量を確認した; NMR ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta=1.22, 1.27, 1.36, 1.46$  (36H, 1重線, 2,4,7,9位の tert-ブチル基),  $5.42$  (1H, 1重線, 5-H),  $6.25$  (1H, 1重線, 3-H),  $7.00$  (1H, 2重線, 6-H,  $J=2\text{Hz}$ ),  $7.10$  (1H, 2重線, 8-H,  $J=2\text{Hz}$ )。

## (3) 装置

酸化反応装置は図3に示す。

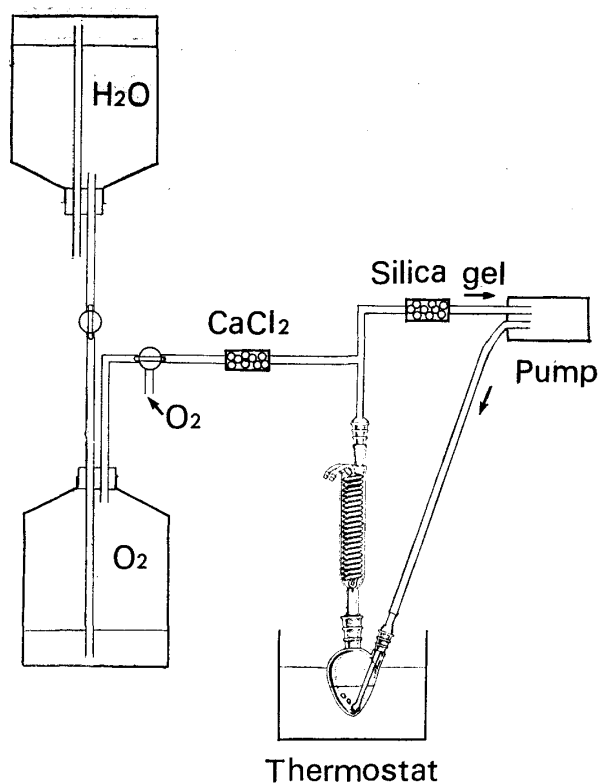


図 3

恒温槽は、小松-ヤマト クールニックス CTR-220, ミニポンプは、柴田化学器械 MP-2を使用した。反応生成物 (DHTBB) の定量は、3%-アピエゾン L グリースカラムを備えた日本電子 JGC-1100 ガスクロマトグラフで行った。MS は、日立ガスクロマトグラフ質量分析計 M-70 型, IR は日本分光 IRA-1, NMR は日本電子 MH-100 型である。錯体の可視部吸収スペクトルは、島津製作所 UV300 を用いて測定した。pH 値は、堀場製作所日立堀場 pH メーター M-7E を用い、複合ガラス電極 (6026-05 T) により測定した。

## (4) 反応条件および測定条件

### i) 酸化反応

基質 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール  $4.85 \times 10^{-4}$  モルと、触媒として塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルおよびアミン  $3.88 \times 10^{-5}$  モルをメタノールで溶かして 10 ml にし、 $25^{\circ}\text{C}$  で 1 気圧の酸素を 1 時間通した。反応後、ガスクロマトグラフで主生成物 DHTBB を定量した。また、この反応溶液について、石油エーテルを展開溶媒として TLC を行ったが、主生成物と原料のスポット以外、目立つスポットは見当たらなかった。

### ii) アミン/銅(II) のモル比を変化させて行った反応

アミンの量は  $9.7 \times 10^{-6}$  モルを 1 単位とし、0.5, 1,

2, 3, 4, 6, 8, 20 単位に変化させ, 反応時間を30分とした以外は i) と同じ反応条件で行った。使用したアミンは, n-ブチル基, n-ヘキシル基で置換した1, 2, 3 級アミンである。

### iii) pH 値の測定

n-ブチル基, n-ヘキシル基で置換した1, 2, 3 級アミンを用い, アミンのメタノール溶液とアミン-銅(II)のメタノール溶液の pH 値を以下の条件で測定した。 $9.7 \times 10^{-6}$  モルのアミンを1単位とし, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6 単位のアミンをそれぞれメタノールに溶かして10 ml として測定した。また, アミン-銅(II)メタノール溶液は, 上の各アミンに塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルを加え, メタノールで10 ml に溶かして測定した。

### iv) 可視部吸収スペクトルの測定

n-ブチル基で置換した1, 2, 3 級アミン  $9.7 \times 10^{-6}$  モルを1単位とし, 0, 0.5, 1, 2, 4 単位5種類に塩化銅(II)をそれぞれ  $9.7 \times 10^{-6}$  モル加え, メタノールで10 ml に溶かし, 光路長0.5cm の石英セルを用いて測定した。

本研究を行うにあたり, 多大な御指導を賜わりました京都大学理学部丸山和博教授に深く感謝致します。また, 測定面で色々と御協力いただいた山田美由規さん, 一本松妙子さんに感謝致します。

## 文献および注

- 1) D.G. Hewitt, J. Chem. Soc.(D), **1971**, 2967.
- 2) A. S. Hay, Polym. Eng. Sci., **16**, 1 (1976).
- 3) M. Bouzat, Compt. Rend, **134**, 1216 (1902); *ibid.*, **135**, 292 (1902); D.W. Horn, E.E. Taylor, Am. Chem. J., **32**, 253 (1904); D. W. Horn, *ibid.*, **39**, 184 (1908); F. Mazzi, Acta Cryst., **8**, 137 (1955); M. Bruno, Acta Crystallogr. Sect. B, **25**, 19 (1969).
- 4) 丸山和博, 大槻哲夫, 第22回有機化学反応機構討論会講演要旨集 (1971) p. 137.  
京都大学理学部大槻哲夫博士よりいただいた純品を, TLC, GC 分析の標品とした。この物質

は, mp 75~76.5°C; MS (M+2)<sup>+</sup>=222 (GC-EI); NMR (CCl<sub>4</sub>)  $\delta$ =6.80 (1H, 2重線, 6-H, J=2Hz), 6.02 (1H, 2重線, 4-H, J=2Hz), 1.21 (18H, 1重線, 3, 5位の tert-ブチル基) の性質を示した。

- 5) D.G. Hewitt, J. Chem. Soc. (D), **1970**, 227.
- 6) H.C. Brown, H. Bartholomay, Jr., M.D. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **66**, 435 (1944).
- 7) G.D. Penketh, J. Appl. Chem., **7**, 512 (1957).
- 8) R.D. Whealy, D.H. Bier, B.J. McCormick, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5900 (1959).
- 9) A.R. Burkin, J. Chem. Soc., **1950**, 122; J. F. Fisher, J.L. Hall, Anal. Chem., **39**, 1550 (1967).
- 10) S. Prasad, P.D. Sharma, J. Proc. Inst. Chemists (India) **30**, 254 (1958); Chem. Abstr., **53**, 11086e (1959).
- 11) モルホリンが銅(II)と2座配位の錯体を形成するという報告もある; R.A. Walton, Inorg. Chem., **5**, 643 (1966).
- 12) 坂口武一, 上野景平編, “金属キレート [I]”, 南江堂 (1965) p. 23.
- 13) W.W. Kaeding, J. Org. Chem., **28**, 1063 (1963).
- 14) E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker, K. Scheffler, Justus Liebigs Ann. Chem., **645**, 25 (1961).  
この値は 3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-ビシクロ [4,2,0] オクタ-7-オキサ-1,3,5-トリエン-8-スピロ-1'-3',5'-シクロヘキサジエン-2'-オン (ベンゾキセット) の融点として報告された。その後, この化合物は IR, <sup>13</sup>C NMR, X線回折によって正しくは2,4,7,9-テトラ-tert-ブチル-オキセピノ [2,3-b] ベンゾフランであることが判明した。(H. Meier, H.-P. Schneider, A. Rieker, P.B. Hitchcock, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **17**, 121 (1978).)